

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—99940

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 23/26  
C 08 K 5/36

識別記号

庁内整理番号  
7133—4 J  
6911—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月30日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 着色可能な、過酸化化物で硬化しうる塩素化ポリマー

アメリカ合衆国デラウェア州19  
702ニューアーク・エッジブル  
ツクウェイ14

⑮ 特 願 昭55—3162

⑯ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ

⑰ 出 願 昭55(1980)1月17日

モアス・アンド・カンパニー

優先権主張 ⑱ 1979年1月19日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 4916

アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・マーケットスト  
リート1007

㉑ 発 明 者 アベン・イシユワール・バイ  
ディア

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

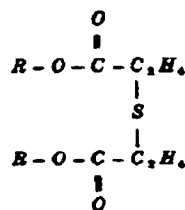
明 細 書

1 発明の名称

着色可能な、過酸化化物で硬化しうる塩素化  
ポリマー

2 特許請求の範囲

1 塩素化ポリエチレンまたはクロロスルホン  
化ポリエチレンから成る群から選んだ、約15乃  
至45重量%の塩素を含む塩素化ポリマーを含有  
し、その中に、塩素化ポリマー100部あたり、  
約15乃至4部の、抗酸化剤チオジエチレンビス  
〔8,5-ジ-4-ブチル-4-ヒドロキシヒド  
ロクシナレート〕および下記式



- 1 -

式中、Rは6乃至24個の炭素原子から成  
るアルキル基である、

で表わされるジアルキルチオジプロピオネートの  
各々、および有機過酸化物硬化剤を混合させた、  
着色することのできる耐熱性の硬化しうる塩素化  
ポリマー組成物。

2 塩素化ポリマー100部あたり約2乃至6  
部の有機過酸化物硬化剤を含有する、特許請求の  
範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

3 塩素化ポリマーがクロロスルホン化ポリエ  
チレンである、特許請求の範囲第1項記載の硬化  
しうる組成物。

4 塩素化ポリマーが塩素化ポリエチレンであ  
る、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成  
物。

5 塩素化ポリマー100部あたり約15乃至  
4部のジラウリルチオジプロピオネートを含有す

- 2 -

る、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

6 塩素化ポリマー100部あたり約5乃至40の酸受容剤を有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

7 酸受容剤が二塩基性フタル酸類である、特許請求の範囲第6項記載の硬化しうる組成物。

8 塩素化ポリマーが全ポリマーの高々約10重量%の無定形エチレン、プロピレン、非共役ジエンコポリマーを含有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

9 塩素化ポリマー100部あたり約10乃至50部のエチレン/ビニルアセネートを含有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

10 塩素化ポリマー100部あたり、約1乃至5部の、過酸化物硬化剤の協効試剤を含有する、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

- 3 -

は加熱するとイオウを放出する化合物)硬化系を用いて加硫される。イオウ硬化は、イオウがエラストマーに安定な電気的性質を賦与するので、用いられる。しかしながら、イオウの硬化系は塩素化ポリエチレンエラストマーの着色をひき起こし、従つて、同定のために容易に色わけし得る電線被覆材としてのエラストマーを、イオウ硬化系を用いて得るのは、可能ではなかつた。本発明は、同定のために着色し得る、熱に安定な、過酸化物で硬化することのできる、エラストマー組成物を提供する。

抗酸化物のある組み合わせを、場合により他の混合成分を含有するクロロスルホン化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレンと混合すると、該塩素化ポリマーは過酸化物で硬化可能となり、そして、極めて予想外のことに、これらのものは、同時に該エラストマーを色わけし得る一方、驚くべく

11 着色用顔料を含有する 特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

12 過酸化物硬化剤が $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス-( $\alpha$ -ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンである、特許請求の範囲第1項記載の硬化しうる組成物。

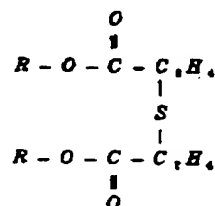
### 8 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性で、過酸化物で硬化することのできる、クロロスルホン化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレン組成物に関する。

クロロスルホン化ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンは、何れも、そのオゾン、酸化性化学物質、熱および光に対する抵抗力のため、電線およびケーブルの被覆材として殊に有用であることが見出されている。これらのエラストマーを電線およびケーブルの被覆材に使用する時は、一般に、これらのものは通常の金属酸化物-イオウ(または

- 4 -

長い時間の耐熱性であることが見出された。更に特定のには、着色することが出来る耐熱性硬化性塩素化ポリマー組成物は、約25乃至45重量%の塩素を含有し、その中に抗酸化物チオジエチレンビス[3,5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナレート]および下記式



式中、Rは6乃至24個の炭素原子、殊に12乃至18個の炭素原子から成るアルキル基である。

で表わされるジアルキルチオジプロピオネート、好ましくはジラウリルチオジプロピオネートおよび有機過酸化物硬化剤を混合させた、クロロスル

- 5 -

ホ化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレンである。エラストマー中に混合させる抗酸化剤の量は広く変えることができる。普通、および経済的理由のために、塩素化ポリマー 100 部あたり約 1.5 乃至 4 部、好ましくは 2 乃至 3 部の各抗酸化剤チオジエチレンビス〔3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナレート〕およびジアルキルチオジプロピオネートをエラストマー中に混合する。

塩素化されたゴム状のポリマーであるクロロスルホン化ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンは、市販で入手することのできるよく知られたエラストマーである。塩素化は、もともと存在する水素原子のかわりにポリエチレン分子に附つて塩素原子を結合させることであるが、2つの工程で起る。クロロスルホン化は、塩素の働き、 $-SO_2Cl$ 基を、ポリエチレン分子に顯著な量結合

- 7 -

硬化剤の量は、塩素化ポリマー 100 部あたり約 2 乃至 6 部、普通は塩素化ポリマー（活性成分）100 部あたり約 2 乃至 5 部である。クロロスルホン化または塩素化ポリエチレンの硬化速度は常用の速度であり、一般に、過酸化物の分解速度に応じて約 100 乃至 160°C の範囲である。硬化剤として有効に機能する代表的な過酸化物には次のものがある：2,5-ジメチル-2,5-ジ-(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3；2,5-ジメチル-2,5-ジ-(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン；ジ-1-ブチルペルオキシド；2,5-ジ-(1-アミルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン；2,5-ジ-(1-ブチルペルオキシ)-2,5-ジフェニルヘキサン；2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)-2,5-ジシクロヘキシルヘキサン；2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)-2,5-ジベンジルヘキサン；

- 8 -

開昭55-99940(3)

させることである。塩素化およびクロロスルホン化ポリエチレンエラストマーは、普通、約 2.5 乃至 4.5 重量部の塩素を含有し、後者は、更に、約 0.4 乃至 3 重量部のイオンを有する。代表的な塩素化およびクロロスルホン化ポリマーは、米国特許第 2,405,971 号、同 2,585,363 号および同 2,981,720 号に記載されている。

上に引用したエラストマーはイオンまたは過酸化物硬化系を用いて硬化し得るが、イオン硬化はエラストマーの黄色をひき起す。本発明の前は、過酸化物硬化の塩素化エラストマーの物理的性質は、十分には満足でなかつた。本発明に従うと、ある有機過酸化物をクロロスルホン化ポリエチレンまたは塩素化ポリエチレン中で硬化剤として使用することができ、該組成物は抗酸化剤の存在によつて安定な特性を有し、顔料で色付けすることができる。一般に、ポリマーに添加する過酸化物

- 9 -

ビス(α-メチルベンジル)ペルオキシド、これはジクミルペルオキシドとも呼ばれる；α,α-ジメチルベンジル-1-ブチルペルオキシド；およびα,α-ビス-(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン。本発明で使用するのに好適な物の代表的な過酸化物硬化剤は、米国特許第 2,012,016 号および同 2,075,370 号に記載されている。

過酸化物で硬化されたクロロスルホン化ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンの耐熱性は、抗酸化剤チオジエチレンビス〔3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナレート〕およびジアルキルチオジプロピオネートの存在によつて大きく増大される。ポリマー中に混合するチオジエチレンビス〔3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナレート〕の量は、塩素化ポリマー 100 部あたり約 1.5 乃至 4 部、好まし

- 10 -

くは塩素化ポリマー100部あたり約2乃至8である。塩素化ポリマーに加え、また混合したジアルキルチオジプロピオネートの量は、塩素化ポリマー100部あたり約1.5乃至4部、好ましくは塩素化ポリマー100部あたり約2乃至3部である。本発明に於いて使用するのが好ましいジアルキルチオジプロピオネートはアルキル基中に1.2乃至1.8部の酸素原子を含有するものであり、特に好ましい化合物はジステアリルチオジプロピオネートおよびジラウリルチオジプロピオネートである。

酸受容剤は、該塩素化ポリマー組成物に、塩素化ポリマー100部あたり約5乃至40部の量だけ加える。酸受容剤は、ポリマー鎖から分離して出てくる恐れのある塩酸を全て直ちに中和してしまふので、該組成物に安定化効果をもたらす。二塩基性フタル酸酐、酸化鉛(密佗倍)、酸化マダ

-11-

くは塩素化ポリマー100部あたり1.5乃至2.5部のエチレン/ビニルアセテートまたはエチレン/エチルアクリレートコポリマーを含有することができる。

過酸化物質硬化剤の他に、通常の協力試剤も、塩素化ポリマー100部あたり一般に約2乃至5部の量だけポリマー組成物中に存在することができる。これらの協力試剤は、過酸化物質硬化剤と共にして更に有効な硬化を生ずる、ポリ不飽和化合物である。一般に、該協力試剤は、少なくとも1個、好ましくは3個またはそれ以上の脂肪族不飽和基、好ましくはアリルまたはビニルを含有する有機化合物である。この不飽和基は、S、O、NまたはP原子に結合することが多い。使用することができるいくつかの代表的な協力試剤には次のものがある：トリアリルシアヌレート、シアリルマレート、シアリルテレフタレート、アリルアクリ

-13-

特開昭55-99940(4)

ネシウム、三塩基性マレイン酸酐およびその混合物の如き、この分野で公知の種々の酸受容剤を使用することができる。好ましくは、しかしながら、最良の結果は、二塩基性フタル酸酐をクロロホルム化ポリエチレン100部あたり約20乃至30部の量だけ使用する時に得られる。塩素化ポリエチレンを処理する場合は、少量の酸受容剤しか必要ではなく、用いられる量は、普通、塩素化ポリマー100部あたり約5乃至10部である。

硬化できる塩素化ポリマー組成物の塑性および押し成形性を改善するために、ビニルアセテートまたはエチルアクリレートから誘導される単位を約2.5乃至6.0重量%含有するエチレン/ビニルアセテートコポリマーまたはエチレン/エチルアクリレートコポリマーを該組成物に加えることができる。一般に、該ポリマー組成物は、塩素化ポリマー100部あたり約10乃至30部、好まし

-12-

レート、アリルメタクリレート、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリビニルシクロトリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、シアリルアクリルアミド、トリビニルイソシアヌレート、ヘキサリルホスホルアミド、およびトリアリルホスファイト。

場合により、該組成物の加工特性を改善するため、該塩素化ポリマー組成物は、全ポリマーの約1.5重量%まで、好ましくは5乃至10重量%の、無定形エチレン/高ローオレフィンコポリマーゴムをも含有することができる。コポリマーを作るのに使用することができる代表的な高ローオレフィンには、プロピレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-デセンおよび1-オクタエンがある。プロピレン単位を含有するポリマーの特性は述べられているのでプロピレンが好ましく、また、このものは容易に市場で入手できる。一般に、該コポリマー

-14-

は、約40および80重量%の間のエチレンおよび惹引残のプロピレンを含有し、また好ましくは、脂肪族ジエンまたは環状ジエンの如き、非共役ジエンであるオレフィン性炭化水素を、全体で10重量%まで含有する。参照として挙げた種類のエラストマー性コポリマーは、現在の技術でよく知られており、更に完全には米国特許第2982488号および同2985911号に記載されている。

望みの色を与えるために炭素化ポリマー組成物にどのような顔料を加えてもよく、該組成物は、硬化しても、その適定された色を保つてあろう。更に、次の実施例に例示する如く、炭素化ポリマー組成物は高強度と優秀な安定性を示し、これらのものを電線およびケーブル被覆材として殊に有用にしている。一般に、添加する着色用顔料の量は、全組成物の約0.5乃至1.5重量%である。該

組成物に使用される代表的な顔料には、二酸化チタン、クロムイエローおよび酸化鉄がある。

上に列記した成分の他に、硬化可能な炭素化ポリマー組成物は、場合により、充填剤、例えば無機炭素、シリカ、水和アルミナ等の如き通常の成分を含有することができる。

次の特定のな実施例は、本発明の好ましい具体例を例示する。量は、全て、他に示さなければ重量部で示してある。

下記に列記する成分は、インターナルミキサー(Banbury)中で、重量で約5乃至8分混合した。成分を完全に混合した後、生成する炭素化ポリマー組成物を、プレス中で、下に示す温度および時間硬化した。引張特性は、ASTM D-412に従って決定した。

-15-

-16-

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
クロロホルム化ポリエチレン (塩素 35 重量%)	90	190	-	-	90	10	80	66	20	1	1	8	2	2	2	8	67	1014	1471	1248	1809	480	72	65	978	1480	1139	1681	290	72	90	1278	2079	290	260	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380	218	220	76	1297	1380

1-エチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジエンコポリマー  $M_{n,0}$  (121°C) 22  
 2-オクタジエン/プロピレン/1,4-ヘキサジエン/1,3-ブタジエン/1,2-エチン/1,3-ブタジエン  
 3-ジブチルカルシウム/プロピレン  
 4-α,α'-ビス(1-ブチルカルシウム)ジイソブチルプロピレン

-17-

実施例記載の手順で作つた上記の試料は黄色しなかつた。試料は、空気中での高電流焼結にさらした後も、引張強度および伸びの優秀を保持を示す。

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 吉  
外 1 名